Beziehungen zwischen Konstitution und Löslichkeit bei den Salzen der Überchlorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 27. Juni 1911

von

Kurt K. A. Höbold

aus Ludwigshafen a. Rh.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1911.

Beziehungen zwischen Konstitution und Löslichkeit bei den Salzen der Überchlorsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. bayer. Ludwig - Maximilians - Universität zu München

eingereicht am 27. Juni 1911

von

Kurt K. A. Höbold
aus Ludwigshafen a. Rh.

ACAD. MED. RAT. BIBL.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1911.

Meinen guten Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Staates zu München begonnen und im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin zu Ende geführt, auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Hofmann für die überaus grofse Anteilnahme an meinen Studien, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Experimenteller Teil 15

I. 1. Ammoniumperchlorate 15

Cholin- und Neuringruppe 23

Schlüsse aus den Löslichkeitsbestimmungen 31

2. Diazoniumperchlorate 33

3. Fuchsonium- und Methylenblau-Perchlorate 34

4. Jodoniumperchlorat 36

II. Sulfoniumperchlorate 37

Anhang: Beiträge zur Anwendung der Überchlorsäure als Reagens in der organischen Chemie 40

Einleitung.

Von allen Eigenschaften eines kristallisierten Stoffes ist keine von solch grofser Bedeutung, als die Löslichkeit in Wasser oder anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beruht ja doch hierauf das meist einzige Verfahren zur Isolierung und Trennung der chemischen Individuen aus Gemischen. Auch hängt die Reaktionsfähigkeit einer Substanz und ihre physiologische Wirksamkeit ganz wesentlich von der Löslichkeit ab.

So viel nun auch in der letzten Zeit über den Zustand von Stoffen, insbesondere von Basen, Säuren und Salzen in Lösungen gearbeitet wurde, so ist doch über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution fast nichts bekannt geworden. Wohl hat man[1]) behauptet, dafs die Löslichkeit mit der elektrolytischen Spaltung im engen Zusammenhang stehe, und Abegg-Bodländer haben den Satz aufgestellt, dafs die Salze mit weitgehender Ionenspaltung leichter löslich seien als die wenig oder nicht dissoziierenden. Diese Behauptung widerspricht aber längst bekannten Tatsachen. Z. B. sind die Alkalimetalle alle gleichmäfsig starke Ionenbildner, und doch sind ihre Salze mit ein und derselben Säure meist sehr verschieden löslich, wie es beispielsweise bei den Chloroplatinaten, Perchloraten, Sulfaten und Karbonaten der Fall ist.

Bei den alkalischen Erden ist bekanntlich vom Magnesiumhydroxyd zum Baryumhydroxyd eine starke Zunahme der Basizität zu konstatieren, was nach der Ionenlehre mit einer weitgehenden elektrolytischen Spaltung in Metall- und Hydroxylion zusammen-

1) Abegg und Bodländer, Z. anorg. Chemie, 20, 453.

hängen müfste; und trotzdem zeigt die Erfahrung, daſs die Löslichkeit der Salze: Nitrate, Chloride, Sulfate, umgekehrt vom Magnesium zum Baryum abnimmt.

Nun eignen sich leider die anorganischen Salze fürs erste nicht dazu, einen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution aufzufinden, da wir augenblicklich über das basenbildende Metallatom gar nicht unterrichtet sind. Wir haben bis jetzt keine Chemie der Atome, wissen von deren Bau so gut wie nichts und können uns keine Vorstellung darüber machen, wodurch etwa das Natriumatom vom Kaliumatom verschieden ist.

Dagegen besitzen wir eine fast ausgebaute Chemie der Moleküle, und wir können namentlich in organischen Verbindungen die Verschiedenheit auch bei gleicher Zusammensetzung wohl definieren und uns ganz klare Vorstellungen darüber bilden.

Deshalb wählte ich für die vorliegende Arbeit, die Zusammenhänge zwischen Löslichkeit und Konstitution herstellen sollte, Salze, in denen die basische Komponente in bekannter Weise und möglichst vielseitig variiert werden konnte. Zudem mufsten die Salze in Lösung hervorragende Ionenbildner sein, d. h. möglichst weitgehend und tunlichst gleichmäfsig in Ionen zerfallen, um diese Spaltung als konstant ausschalten zu dürfen. Unter dieser Bedingung einer recht weitgehenden Ionenspaltung reduziert sich das Problem auf die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen festem Salz (Bodenkörper) und dem geringen in Lösung vorhandenen ungespaltenen Teil, dem Ionenprodukt.

Als Säure wählte ich aus dem oben erwähnten Grunde eine möglichst starke einbasische Säure, die leicht kristallisierbare Salze liefert und keine chemischen Nebenreaktionen auslösen kann. Dieser Forderung entspricht in sehr hohem Maſse die Überchlorsäure.

Im Verhalten gegen Wasser zeigen die Perchlorate auffallend scharf ausgeprägte Unterschiede, wie ja bekanntlich Lithium- und Natriumperchlorat an feuchter Luft zerflieſsen, während Kalium-, Rubidium- und Caesiumperchlorat so schwer löslich sind, daſs sie zum Nachweis und selbst zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente verwendet werden:

Nach Longuinine, A. 121, 123, lösen sich

in 100 Teilen Wasser bei 21,3° 1,72 Teile Kaliumperchlorat;
in 100 Teilen Wasser bei 21,3° 1,09 Teile Rubidiumperchlorat.

Wie die Hydrolyse, so beruht nach neueren Anschauungen[2]) auch die Löslichkeit von Salzen in Wasser auf der Bildung von Hydraten die sekundär elektrolytisch und hydrolytisch zerfallen können, und man darf in diesem Sinne als Ursache von Löslichkeit und Hydrolyse eine Affinität der Stoffe zum Wasser annehmen.

Die in dieser Dissertation niedergelegten Versuche bezweckten, die Abhängigkeit dieser Affinität von der chemischen Konstitution bei den Stickstoff- und Schwefelperchloraten zu ermitteln, und bilden somit eine Ergänzung zu den Arbeiten K. A. Hofmanns und seiner Schüler über die Oxoniumperchlorate[3]).

Der erste Teil vorliegender Arbeit bezieht sich auf den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften, vor allen Dingen der Löslichkeit von Ammonperchloraten mit der Zahl und der Art der Komponenten, die in mannigfacher Variation die Wasserstoffatome des Ammoniumradikals ersetzen können.

Auch die zu den Ammoniumsalzen gehörenden Diazoniumperchlorate wurden vergleichend herangezogen, sowie die Perchlorate der Fuchsoniumbasen und der Methylenblaufarbstoffe.

Im zweiten Teil unterwarf ich unter den gleichen Gesichtspunkten eine Reihe von Sulfoniumperchloraten meiner Beobachtung, indem ich auch bei diesen Salzen die wechselseitige Beziehung zwischen Löslichkeit und Konstitution des Moleküls untersuchte.

Als wesentliches Ergebnis dieser Arbeit wurde festgestellt, daſs die Löslichkeit bei den Ammonium- und Sulfoniumperchloraten sehr bedeutend abnimmt, wenn der Säurewasserstoff unter Wasserabspaltung das Molekül verläſst.

Auch bei den Metallperchloraten findet man, daſs die wasserfrei kristallisierenden Salze, wie z. B. Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Thalliumperchlorat, schwerer löslich sind, während die kristallwasserhaltigen Aquosalze der anderen Metalle, wie Lithium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Blei-, Chrom-, Eisen-, Kupferperchlorat, leicht löslich sind.[4])

---

2) Harry C. Jones, C. 1901, I. 2, S. 1300; Werner, Z. anorg. Chem. 3, 294; B. 40, 4133; Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie, Braunschweig 1909.

3) B. 42, 4856; 43, 178, 183, 1081, 2629.

4) R. Roth, Dissertation, München 1910.

Nach Werner[5]) entstehen diese Aquosalze aus Metallhydroxyd und Säure nach dem Schema:

$$XH + O\begin{matrix}H\\Me\end{matrix} = XH.O\begin{matrix}H\\Me\end{matrix} = X[HOHMe]$$

und enthalten also noch den Säurewasserstoff ebenso wie die Salze der Ammoniumbasen, deren Bildungsvorgang ganz analog verläuft:

$$XH + NH_3 = XH.NH_3 = X[H_4N].$$

Wenn auch vielleicht ein Affinitätsausgleich zustande kommt, bei dem schliefslich alle Wasserstoffatome durch gleiche Affinitätsbeträge an den Stickstoff der Ammoniumsalze gebunden sind, so bleiben doch an den Wasserstoffatomen oder an einem derselben Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) übrig, die nach aufsen wirkend, z. B. Ammoniakmoleküle binden können. So entstehen die „anomalen" Ammoniaksalze

$$XH\cdots(NH_3)_2, \quad XH\cdots(NH_3)_3, \quad XH\cdots(NH_3)_4$$

und die allbekannten, überaus zahlreichen Hydrate.

Zur Bildung sehr beständiger Hydrate ist nun die Überchlorsäure besonders befähigt, z. B.

$$ClO_4H\cdots OH_2, \quad ClO_4H\cdots(OH_2)_2, \quad CO_4H\cdots(OH_2)_3,$$

d. h. von ihrem Säurewasserstoff gehen sehr erhebliche[6]) Affinitäts-

---

5) Neuere Anschauungen S. 229.

6) Die Wärmetönung bei der Vereinigung von ClO_4H mit $1H_2O$ beträgt 7720 Kal., mit $2H_2O$ 11700 Kal. u. s. f.

beträge aus, die zur Vereinigung mit dem Wasser, d. h. zur Lösung, und eventuell zur Hydrolyse führen.

Danach ist zu erwarten, dafs bei sonst ähnlicher Konstitution die den Säurewasserstoff noch enthaltenden Perchlorate löslicher bzw. leichter hydrolysierbar sind als die übrigen, was mit den von mir gefundenen Tatsachen auch übereinstimmt.

Innerhalb der Gruppe von wasserfreien Perchloraten der quartären Ammonium- und Sulfoniumbasen zeigten sich sehr charakteristische Unterschiede in der Löslichkeit, die sich in den Satz zusammenfassen lassen:

Störung der Symmetrie des Basenteils erhöht die Löslichkeit.

Bemerkungen über die Darstellung und Analyse der untersuchten Perchlorate.

Bekanntlich wird die Löslichkeit von Salzen sehr wesentlich beeinflufst durch andere lösliche Salze. Enthalten diese das gleiche Kation oder Anion wie das zu untersuchende Objekt, so wird die Löslichkeit herabgedrückt, wie z. B. Kochsalz durch Salzsäure oder durch Natronlauge aus seiner gesättigten wässerigen Lösung gefällt wird. Besteht die Beimengung aus einem fremden Salz, das weder Säure- noch Basenteil mit dem untersuchten Salz gemeinsam hat, so wird die Löslichkeit erhöht, wie z. B. Kochsalz durch Calciumnitratlösung oder Gips durch Kochsalzlösung leichter als in reinem Wasser gelöst wird.

Um nun zuverlässige Resultate zu erhalten, stellte ich alle hier geprüften Perchlorate zum Teil nach bekannten, zum Teil nach selbst ausgearbeiteten Verfahren her und überzeugte mich stets durch die Analyse von der richtigen Zusammensetzung des betreffenden Perchlorats.

Die Chlorbestimmungen wurden so vorgenommen, dafs die Substanz mit etwa der 15- bis 20fachen Menge reinster wasserfreier Soda gemischt und ca. 8 Stunden im Platintiegel erhitzt wurde, und zwar derart, dafs das Erhitzen vom Deckel her mittels einer starken, nicht leuchtenden Flamme beginnt. Nach 2 bis 3 Stunden, wenn der Deckel zur hellen Rotglut gelangt ist, wird dann auch der Tiegelboden durch eine kleine, letzteren selbst nicht berührende

Flamme erhitzt, ohne jedoch die Temperatur über die schwächste Rotglut hinaus zu steigern. Nach weiteren 4 bis 5 Stunden ist die Überführung des Perchlorats in Chlorid vollendet, das als Chlorsilber in der üblichen Weise bestimmt wird.

Schwefel läfst sich auf dieselbe Art in Sulfat überführen, wenn dem Natriumkarbonat noch $^1/_5$ seines Gewichts reinster Salpeter zugesetzt wird.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffanalysen lassen sich vorteilhaft in mit einem Gemisch aus 2 Teilen Kupferoxyd und 1 Teil Bleichromat beschickten Röhren ausführen, während die Substanz mit reinem Kupferoxyd innig gemengt wird. Bei den Stickstoffbestimmungen dienen zur Reduktion der Stickoxyde zwei lange, gut reduzierte Kupferspiralen, von denen eine bei Kohlenstoffverbrennungen durch eine Silberspirale ersetzt wird. Noch besser ist es, in letzterem Falle eine Schicht molekularen Silbers vorzulegen, das die geringsten Spuren von Halogen völlig absorbiert.

Experimenteller Teil.

I. 1. Ammoniumperchlorate.

Die methylierten und aethylierten Ammoniumperchlorate $NRH_3 . ClO_4$, $NR_2H_2 . ClO_4$, NR_3HClO_4, die alle gleich dem Ammonperchlorat NH_4ClO_4 in Wasser leicht löslich sind, sowie Aethylendiamin- und Trimethylendiaminperchlorat, die gleichfalls äufserst leicht von Wasser gelöst werden, haben K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter R. Roth und Graf A. Zedtwitz[7]) bereits dargestellt und ihre Löslichkeit bestimmt.

Meine Aufgabe bestand darin, die sich vom Trimethylamin, Triaethylamin und Aethylendiamin ableitenden quartären Ammoniumperchlorate herzustellen und ihre Löslichkeit in Wasser zu prüfen. In den meisten Fällen schlug ich folgenden Herstellungsweg ein:

Eine 33 proz. alkoholische Lösung des Amins wird auf das betreffende Alkyljodid unter geeigneten, bei den einzelnen Körpern näher beschriebenen Umständen einwirken gelassen. Das auf dem Wasserbad zur Trockne gedampfte Reaktionsprodukt wird darauf in absolutem Alkohol heifs gelöst und zur Überführung in das Perchlorat mit konzentrierter Überchlorsäure versetzt. Dabei stellt sich häufig die Schwierigkeit ein, dafs mit dem gebildeten Perchlorat gleichzeitig entstandenes Perjodid ausfällt. Um beide Substanzen zu trennen, digeriert man sie mit heifsem absolutem Alkohol, der das störende Perjodid in leicht lösliches Jodid überführt. Das so ge-

7) B. 43, 2626; R. Roth, Dissertation, München 1910; A. Graf Zedtwitz, Dissertation, München 1911.

wonnene Perchlorat wird danach zur Reinigung nochmals aus Wasser oder Alkohol nach Zusatz eines Tropfens konz. Überchlorsäure umkristallisiert.

In der Literatur beschrieben ist bis jetzt nur das Methyltrimethyliumperchlorat oder Tetramethylaminperchlorat. Soweit auch die Basen selbst unbekannt sind, wird im folgenden die Darstellungsweise genauer mitgeteilt werden.

Methyltrimethyliumperchlorat

wurde von Groth[8]) bereits beschrieben: Tetragonale, pseudokubische Kristalle. Ott[9]) fand die Löslichkeit bei 25° zu 1,554 Teilen auf 100 Teile Wasser; Roth[10]) bei 12° zu 0,341, bei 19° zu 1,008 Teilen, bei 15° fand ich sie zu 0,7 Teilen auf 100 Teile Wasser. Die Zersetzung beginnt oberhalb 300°.

Aethyltrimethyliumperchlorat,

auf die eingangs beschriebene Weise aus dem Additionsprodukt von Aethyljodid an Trimethylamin dargestellt, bildet lange, rechtwinklig verwachsene Prismen, die parallel zur Länge auslöschen und gegen 300° zerfallen.

4,6108 g H_2O lösen bei 14° 0,4689 g Substanz.

Für 100 Teile Wasser beträgt demnach die Löslichkeit 10,17 Teile Substanz für diese Temperatur.

0,2040 g Substanz: 0,1573 g AgCl.

Für $(C_2H_5)(CH_3)_3N.ClO_4$:

Ber. Cl 18,91% Gef. 19,06%.

Propyltrimethyliumperchlorat

wird aus dem durch Einwirkung von Trimethylamin auf Propyljodid erhaltenen Trimethylpropylammoniumjodid gewonnen. Es stellt

---

8) P. Groth, Chemische Kristallographie, Leipzig 1908, II, 174.
9) Ott, Dissertation, München 1908.
10) Roth, l. c.

rhombische, meist tafelförmig entwickelte Kristalle von starker Doppelbrechung dar, die bei 115° schmelzen.

100 g Wasser lösen bei 15,7° 16,72 g Substanz.

0,2482 g Substanz: 0,1773 g AgCl.

Für $(C_3H_7)(CH_3)_3N.ClO_4$:

Ber. Cl 17,60% Gef. 17,66%.

Allyltrimethyliumperchlorat,

analog dem vorigen aus Allyljodid dargestellt, ist ihm in der Kristallform gleichfalls ähnlich: Dünne, fast rechteckige, farblose Platten, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt.

100 g Wasser lösen bei 15° 200,5 g Salz.

0,2263 g Substanz: 0,1650 g AgCl.
0,2128 g Substanz: 0,2794 g CO_2, 0,1380 g H_2O.

Für $(C_3H_5)(CH_3)_3N.ClO_4$:

	Ber.	Gef.
Cl	17,77%	18,00%,
C	36,08%	35,81%,
H	7,07%	7,25%.

Normalbutyltrimethyliumperchlorat

wurde aus dem Additionsprodukt von n-Butyljodid an Trimethylamin erhalten. Es bildet stark gestreifte, rechteckige, doppelbrechende Platten, die parallel den Kanten auslöschen und bei 185° zu schmelzen beginnen.

Bei 15° lösen 100 g Wasser 3,67 g Substanz.

0,1992 g Substanz: 0,1342 g AgCl.

Für $(C_4H_9)(CH_3)_3N.ClO_4$:

Ber. Cl 16,44% Gef. Cl 16,65%.

Amyltrimethyliumperchlorat,

in der bekannten Weise aus Amylbromid und Trimethylamin gewonnen, erscheint unter dem Mikroskop als rhombische, tafelförmig,

seltener prismatisch entwickelte Kristalle mit teilweise zonarem Aufbau, und orientierter Auslöschung parallel den Achsen. Beobachtete Flächen waren $\infty P \bar{\infty}$, $\infty P \breve{\infty}$, ∞P. Bei 100° beginnt der Körper zu sintern.

100 g Wasser lösen bei 15,5° 2,23 g Substanz.

0,1436 g Substanz: 0,0922 g AgCl.

Für $(C_5H_{11})(CH_3)_3 . N . ClO_4$:

Ber. Cl 15,44% Gef. Cl 15,88%.

Phenyltrimethyliumperchlorat

bildet sich, wenn man das durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Jodmethyl entstandene Additionsprodukt in absolut alkoholischer Lösung mit Überchlorsäure versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol besteht das Salz aus rhombischen, tafelförmig entwickelten Kristallen, bei denen ∞P vorherrschend, jedoch öfters mit $\infty P \bar{\infty}$ und $\infty P \breve{\infty}$ kombiniert ist. Sie schmelzen bei 175° und bilden dann eine grüne Lösung.

100 g Wasser lösen bei 15,8° 18,3 g der Substanz.

0,2352 g Substanz: 0,1447 g AgCl.

Für $C_6H_5(CH_3)_3N . ClO_4$:

Ber. Cl 15,05% Gef. Cl 15,21%.

Glyceryltrimethyliumperchlorat.

Gleiche Moleküle einer 33 proz. alkoholischen Lösung von Trimethylamin und α-Monochlorhydrin werden 10 Stunden im Rohr auf 80 bis 90° erhitzt, nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad mit heifsem Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von konzentrierter Überchlorsäure aus absolutem Alkohol das gebildete Perchlorat umkristallisiert; es besteht aus dünnen, doppelbrechenden Platten, die bei 91° zu schmelzen beginnen.

100 g Wasser lösen bei 14° 144 g.

0,2300 g Substanz: 0,1483 g AgCl.

Für $HO . CH_2 . CHOH . CH_2(CH_3)_3 . N . ClO_4$:

Ber. Cl 15,18% Gef. 15,94%.

Jodmethyltrimethyliumperchlorat.

Trimethylamin reagiert in 33 proz. alkoholischer Lösung mit Methylenjodid bekanntlich[11]) alsbald unter Abscheidung des Jodids $J.H_2C(CH_3)_3N.J$. Das zugehörige Perchlorat, das in der wiederholt beschriebenen Weise daraus erhalten wird, bildet farblose Platten, die bei 184° unter Abgabe von Jod schmelzen.

100 g Wasser lösen bei 16,0° 3,69 g davon auf.

Von diesem Körper wurde die Bestimmung des Gesamthalogens nach der Methode von Carius ausgeführt, nach welcher die Substanz mit etwa 2 bis 3 g festem Silbernitrat und 3 ccm roter rauchender Salpetersäure 6 bis 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° erhitzt wird. Um die hierbei nebenher gebildete Jodsäure vollkommen in Jodsilber überzuführen, wurde nach dem Verdampfen der Salpetersäure mit verdünnter schwefliger Säure erwärmt und nach dem Wegkochen der letzteren mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls in der Wärme das metallische Silber aufgelöst, während das Halogensilber zurückblieb.

0,1759 g Substanz: 0,2216 g AgCl + AgJ.
0,2094 g Substanz: 19,3 ccm N bei 25,2° und 751,7 mm.

Für $J.H_2C.(CH_3)_3.N.ClO_4$:

	Ber.	Gef.
AgCl + AgJ	126,3 %	125,98 %
N	4,68 %	4,90 %.

Kaliumpermanganat-Natriumbikarbonatlösung wird von dieser Verbindung nicht entfärbt, auch beim Kochen nicht. Das Jod sitzt darin sehr fest: Durch Kalilauge wird es bei 100° nicht herausgenommen, und auch Silbernitrat wirkt, selbst beim Erhitzen auf 110 bis 115° im Einschmelzrohr während 48 Stunden, nicht darauf ein. Wird die Temperatur auf 130 bis 150° gesteigert, so tritt völliger Zerfall ein. Dieser auffallend zähen Bindung entsprechend reagiert das Jod nur sehr langsam mit überschüssigem Trimethylamin, wobei schliefslich das Methylenhexamethyldiammoniumsalz entsteht. Beim Kochen mit wässerigem Silberoxyd wird bekanntlich[12]) das Trimethyloxymethylammoniumhydroxyd gebildet.

---

11) A. W. Hofmann, J. 1859, 376.
12) A. W. Hofmann, J. 1859, 377.

Aethin-dis-trimethyliumperchlorat.

Um das für die Frage nach dem Zusammenhang von Konstitution und Löslichkeit interessante Methylen-dis-trimethylammoniumsalz $R_3XN \,.\, CH_2 \,.\, NXR_3$ zu erhalten, liefs ich Trimethylamin in grofsem Überschufs auf Methylenjodid bei 115° im Einschmelzrohr während 20 Stunden einwirken. Aus der vom überschüssigen Trimethylamin durch Abdampfen befreiten Lösung kristallisieren nach Zusatz von Überchlorsäure holzfaserähnliche Aggregate von sehr feinen, doppelbrechenden, flimmernden Blättchen, die fadenförmig aneinander gereiht und vom Methyltrimethyliumperchlorat gänzlich verschieden sind. Bis 280° sind sie beständig.

100 Teile Wasser lösen bei 15° 1,25 Teile Substanz.

0,1843 g Substanz: 0,1540 g AgCl.
0,1597 g Substanz: 0,1603 g CO_2, 0,1035 g H_2O.

Für $(CH_3)_3N{-}HC{=}CH{-}N(CH_3)_3$ (mit ClO_4 an beiden CH):

	Ber.	Gef.
C	27,98%	27,37%
H	5,88%	7,25%
Cl	20,67%	20,66%

Nach Ernst Schmidt[13]) soll aus Jodmethyltrimethylammoniumjodid mit alkoholischer Trimethylaminlösung bei 80° binnen 6 Stunden das Tetramethylammoniumsalz entstehen. Daneben fand E. Schmidt, dafs Formaldehyd und Dimethylamin gebildet werde. Aber er hat nur die Platinbestimmung von seinem Präparat ausgeführt, und diese liefert für $[(CH_3)_4NCl]_2PtCl_4$ fast den gleichen Wert als für $[(CH_3)_3NClCH = CHClN(H_3C)_3]PtCl_4$.

Meine Untersuchung zeigt, dafs aus Methylenjodid und überschüssigem Trimethylamin nach der Gleichung

$$2(CH_3)_3NJ \,.\, CH_2J = 2HJ + (CH_3)_3NJ \,.\, HC{=}CH \,.\, JN(CH_3)_3,$$

Aethin-dis-trimethyliumjodid, entsteht, das mittels Überchlorsäure in das entsprechende Perchlorat übergeführt wird. Denn die Kristall-

13) A. 337, 72.

form meines Perchlorats ist von der des Tetramethylammoniumperchlorats verschieden, und ebenso differiert die Löslichkeit. Ferner entfärbt mein Perchlorat eine Permanganat-Natriumbikarbonatlösung sofort und addiert, der Doppelbindung entsprechend, Brom aus Chloroformlösung.

Trimethylaminoxydperchlorat,

das durch Eindunsten eines mit Überchlorsäure versetzten Gemisches von 33 proz. alkoholischem Trimethylamin und reinem 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd über Schwefelsäure im Vacuum entsteht[14]), möge hier als Derivat des Trimethylamins auch Erwähnung finden. Es stellt leicht zerfliefsende, doppelbrechende, würfelförmige Kriställchen dar, die, im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, analysiert wurden:

0,1419 g Substanz: 9,5 ccm N bei 19° und 722 mm.
0,2666 g Substanz: 0,2270 g AgCl.

Für $(CH_3)_3NO.ClO_4H$:

	Ber.	Gef.
N	7,95%	7,46%
Cl	20,26%	21,08%

Beim Erhitzen findet lebhafte Verpuffung statt, desgleichen beim Schlag mit dem Hammer; gegen 272° zersetzt sich die Verbindung.

Methyltriaethyliumperchlorat

wird durch Fällen von Methyltriaethylammoniumjodid, dem Additionsprodukt von Methyljodid und Triaethylamin, mittels Überchlorsäure und Umkristallisieren des Perchlorats aus absolutem Alkohol erhalten. Die Kristalle, vierseitige, kaum doppelbrechende Prismen mit abgerundeten Umrissen, bleiben bis über 280° unzersetzt.

100 g Wasser lösen bei 15° 23,63 g des Salzes.

0,2264 g Substanz: 0,1521 g AgCl.

Für $(H_3C)(C_2H_5)_3N.ClO_4$:

Ber. Cl 16,45% Gef. Cl 16,61%.

14) Beilstein, I (615).

Aethyltriaethyliumperchlorat,

analog dem vorigen aus Triaethylamin und Aethylbromid dargestellt, bildet schräg abgeschnittene, doppelbrechende Prismen mit paralleler Auslöschung, die gleich den vorigen erst oberhalb 300° zerfallen.

100 ccm Wasser lösen bei 15° 3,75 g Substanz.

0,1564 g Substanz: 0,0989 g AgCl.

Für $(C_2H_5)_4N.ClO_4$:

Ber. Cl 15,44% Gef. 15,63%

Propyltriaethyliumperchlorat.

Als Ausgangsmaterialien zu der Herstellung dieses Salzes dienen Propyljodid und Triaethylamin, deren Additionsprodukt mittels Überchlorsäure in das Perchlorat übergeführt wird. Die kaum doppelbrechenden, vierseitigen Prismen haben abgerundete Umrisse und schmelzen bei 275°.

100 g Wasser lösen bei 15° 7,9 g Substanz.

0,1737 g Substanz: 0,1033 g AgCl.

Für $(C_3H_7)(C_2H_5)_3N.ClO_4$:

Ber. Cl 14,55% Gef. 14,70%.

Hexamethylaethylendiammoniumperchlorat.

Zu einem völlig reinen Hexamethylaethylendiaminsalz konnte ich durch abwechselnde Behandlung von Aethylendiamin mit Jodmethyl und Lauge nicht gelangen, da eine geringe Beimengung des fünffach methylierten Produktes sich nicht entfernen liefs. Ich kam aber zum Ziel, indem ich Trimethylamin im Überschufs auf Aethylenbromid einwirken liefs. Es wurden 20 g Trimethylamin in alkoholischer, 33 proz. Lösung mit 8 g Aethylenbromid 24 Stunden lang auf 80° erhitzt und die nach dem Erkalten abgesaugten Kristalle mit 50 ccm 20 proz. Überchlorsäurelösung eingedampft. Nachdem das entstandene Perchlorat nach dem Fällen mit Alkohol und Äther durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser von dem anfangs beigemengten Bromaethyltrimethyliumperchlorat befreit war, zeigte

es unter dem Mikroskop die Form von dicken, keulenförmigen, öfters zapfenartig hintereinander gereihten Prismen, die über 250° noch unzersetzt bleiben und Permanganat-Bikarbonatlösung nur langsam reduzieren.

100 g Wasser lösen bei 16,1° 1,204 g Substanz,
bei 17,0° 1,23 g.

0,1656 g Substanz: 0,1383 g AgCl.
0,1830 g Substanz: 0,1869 g CO_2, 0,1136 g H_2O.

Für $[(CH_3)_3N—CH_2—H_2C—N(CH_3)_3](ClO_4)_2$:

	Ber.	Gef.
Cl	20,55%	20,65%
C	27,83%	27,85%
H	6,43%	6,94%

Durch den Übergang in das völlig methylierte Diammoniumperchlorat wird also die sehr bedeutende Löslichkeit des Aethylendiaminperchlorats bis auf die des Methyltrimethyliumperchlorats herabgedrückt (vergl. Tabelle).

Um nun das für den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Konstitution interessante Zwischenglied, nämlich das halbseitig methylierte Aethylendiamin

$$(CH_3)_3NX—CH_2—H_2C—NH_2$$

darzustellen, wurde Bromaethyltrimethyliumbromid mit überschüssigem Ammoniak erhitzt. Die Gruppe $—H_2C—CH_2.Br$ wird aber unter diesen Umständen nicht amidiert, sondern in den Vinylrest $—CH=CH_2$ übergeführt, denn es resultierte nur das Neurinsalz.

Die Perchlorate der Cholin- und Neuringruppe.

Cholinperchlorat.

Zur Darstellung des Cholins aus Trimethylamin liefs ich letzteres in 33 proz. absolut alkoholischer Lösung

1. auf Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur, oder

2. auf Glykolchlorhydrin bei 80—90° im geschlossenen Rohr einwirken. Das überschüssige Trimethylamin wurde bei 1. nach

4 Tagen im Vacuum abgesaugt, bei 2. auf dem Wasserbad weggedampft. Die Rückstände lieferten nach dem Aufnehmen mit absolutem Alkohol und Zusatz von 70 proz. Überchlorsäure das Cholinperchlorat, das aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zierliche Kristallskelette bildet, die aus rosetten- bis tannenzweigähnlich gruppierten, kaum doppelbrechenden Blättern bestehen. Sie sintern bei 270° und schmelzen bei 273°.

Auf 100 Teile Wasser werden bei 15° ca. 290 Teile Salz gelöst. Absoluter Alkohol löst bei 15° nur mäfsig, bei 70° aber leicht.

Die wäfsrige Lösung gibt auf Zusatz von verdünnter Permanganat-Natriumbikarbonatlösung bei 15° binnen 15 Minuten Braunsteinfällung. In siedender Lösung erfolgt dies sogleich.

0,2220 g Substanz: 0,2396 g CO_2, 0,1407 g H_2O.
0,1299 g Substanz: 7,50 ccm N bei 24° und 764 mm.
0,1429 g Substanz: 0,1014 g AgCl.
0,1432 g Substanz: 0,1010 g AgCl.

Für $(CH_3)_3N(ClO_4).CH_2.CH_2OH$:

	Ber.	Gef.
C	29,55%	29,44%
H	6,89%	7,09%
N	6,89%	6,76%
Cl	17,39%	17,45%, 17,54%

Zur vollkommen sicheren Identifizierung wurde nach M. Kauffmann und D. Vorländer[15]) aus dem Perchlorat das Chloroplatinat in regulären Oktaeder-Würfelkombinationen dargestellt.

Die Isolierung von Cholinperchlorat aus Eidotter gelang vortrefflich, als der nach der Angabe von Diakanow[16]) schliefslich erhaltene alkoholische Auszug des Barytspaltungsproduktes statt mit Platinchlorid mit konzentrierter Überchlorsäure gefällt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol betrug die Ausbeute an reinem Cholinperchlorat 3,1 g aus 20 Hühnereiern. Die Analyse bewies neben der kristallographischen und qualitativen Untersuchung die Reinheit und die vollkommene Identität mit den synthetischen Präparaten:

---

15) B. 43, 2735.
16) Jahresbericht 1867, 776.

0,1330 g Substanz: 0,1434 g CO_2, 0,0825 g H_2O.
0,2115 g Substanz: 0,1503 g AgCl.

Für $(H_3C)_3N(ClO_4).CH_2—CH_2OH$:

Ber.	C	29,55%	H	6,89%	Cl 17,41%
Gef.		29,40%		6,89%	17,57%

Das Chloroplatinat aus diesem natürlichen Cholin kristallisiert wie das aus synthetischem Cholin in regulären Würfel-Oktaederkombinationen, wenn man als Lösungsmittel[17]) 60 proz. Sprit anwendet.

Die Darstellung und Isolierung von Cholinperchlorat gelingt also auch aus physiologisch chemischen Spaltungsprodukten. Aber ein empfindlicher Nachweis von Cholin läfst sich hierauf deshalb nicht gründen, weil die Löslichkeit in Wasser zu bedeutend ist.

Hiezu eignet sich nun, wie der folgende Abschnitt zeigt, das Perchlorat vom Cholinsalpetersäureester.

Nitratocholinperchlorat.

Dampft man nämlich eine verdünnte Cholinperchloratlösung (ca. 0,1 g auf 50 ccm H_2O) unter Zusatz von 2 ccm reiner 65 proz. Salpetersäure auf dem Wasserbad ein und löst den Rückstand in wenig heifsem Wasser, so kristallisiert nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Überchlorsäure das Perchlorat von Cholinsalpetersäureester in atlasglänzenden, grofsen Blättern. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als dünne, langgestreckte, fast rechtwinklige Platten (Differenz vom rechten Winkel ca. 3°), zur Längsrichtung gegen 30° schief auslöschend, von sehr hoher Doppelbrechung und äufserst lebhaften Polarisationsfarben, die dem monoklinen oder triklinen System angehören.

0,1641 g Substanz: 0,1490 g CO_2, 0,0813 g H_2O.
0,1296 g Substanz: 12,84 ccm N bei 21° und 761 mm.
0,1486 g Substanz: 14,5 ccm N bei 26° und 764 mm.
0,1349 g Substanz: 0,0784 g AgCl.
0,1966 g Substanz: 0,1139 g AgCl.

---

17) B. 43, 2735.

Für $(CH_3)_3N(ClO_4)CH_2 . CH_2 . O . NO_2$:

	Ber.	Gef.
C	24,19%	24,76%
H	5,24%	5,50%
N	11,29%	11,47%, 11,31%
Cl	14,23%	14,38%, 14,32%

Über 183° erhitzt schmilzt die Substanz und verpufft bei stärkerem Erhitzen recht kräftig.

Gegen Phenolschwefelsäure, Brucin, Diphenylamin und Eisenvitriol verhält sich das Salz wie ein Salpetersäureester. Auch wird durch aktiviertes Aluminium unter Wasser ohne Laugezusatz Ammoniak entwickelt, was ebenfalls gegen die Annahme eines Nitrokörpers spricht. Zum Unterschied von einem Salpetrigsäureester tritt mit einer Lösung von β-Naphtylamin in Salzsäure-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung auf, während Aethylnitrit dieses Reagens intensiv violett färbt. Beim Erhitzen mit der β-Naphtylaminlösung zeigte sich dieselbe braunrote Farbe, wie sie auch Aethylnitrat bewirkte.

Entsprechend der Veresterung der Alkoholgruppe reduziert das Nitratocholinperchlorat eine Permanganat-Bikarbonatlösung erst beim Kochen.

Die Löslichkeit ist im Vergleich zum Cholinperchlorat aufserordentlich vermindert und steht der Löslichkeit vom Methyltrimethyliumperchlorat sehr nahe.

100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 0,62 Teile, bei 20° nur 0,82 Teile Nitratocholinperchlorat. Da durch einen mäfsigen Überschufs von Überchlorsäure die Löslichkeit noch bedeutend herabgedrückt wird, so ist dieses Salz zum Nachweis und zur Abscheidung von Cholin vortrefflich geeignet.

Dasselbe Nitratocholinperchlorat entsteht auch aus Cholinperchlorat und reiner Salpetersäure bei + 15°. Nach dem Abdunsten der Säure im Vacuum über Natronkalk und Umkristallisieren aus sehr verdünnter Überchlorsäure wurden dieselben fast rechtwinkligen, sehr stark doppelbrechenden Platten von derselben Zusammensetzung und demselben Verhalten gegen die oben genannten Reagenzien gewonnen.

Nach E. Schmidt[18]) entsteht Salpetersäurecholinester beim Erhitzen von Trimethylamin-äthylenbromid mit alkoholischer Silber-

18) A. 337, 80.

nitratlösung. Isoliert wurden von ihm das Chloroplatinat und das Chloroaurat, und in diesem das Metall bestimmt. Aus Cholinhydrochlorid und Salpetersäure (D = 1,4) erhielt E. Schmidt Salze eines Nitrosocholins.

Auch Schmiedeberg und Harnack[19]) fanden bei der Darstellung von Muskarin aus dem Cholinchloroplatinat und Salpetersäure, dafs in Gegenwart von etwas Wasser ein Nitrosoprodukt entsteht.

Ob diese als Nitroso-, bzw. Nitrokörper angesprochenen Präparate mit meinem Cholinsalpetersäureester identisch sind oder nicht, wird eine Untersuchung der Perchlorate der Muskarinreihe, die zur Zeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, ergeben.

Die Beständigkeit des Nitratocholinperchlorats ist so grofs, dafs es sich ohne Salpetersäureverlust aus verdünnter Überchlorsäure umkristallisieren läfst. Auch nach dem Abdampfen mit viel Ammoniakwasser kristallisieren die charakteristischen Platten wieder aus.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Nitratocholinsalz beim Eindampfen einer verdünnt salpetersauren Cholinlösung bildet, führt bei der Darstellung von Cholinsalz nach Ernst Schmidt und Bode[20]) aus Trimethylaminäthylenbromid und kochender Silbernitratlösung teilweise zum Nitratocholinsalz, wenn die beim schliefslichen Fällen des überschüssigen Silbernitrats mit Salzsäure frei werdende Salpetersäure beim Eindampfen nicht entfernt wird. Entzieht man während des Einengens die Salpetersäure, was meiner Erfahrung nach am besten durch stetiges Zutropfen von Alkohol erreicht wird, so erhält man reines Cholinsalz.

Überchlorsäure selbst vermag, auch im Überschufs angewandt, den alkoholischen Rest des Cholins beim Abdampfen auf dem Wasserbad nicht zu verändern; denn es hinterbleibt, wie die Kristallisation aus absolutem Alkohol und die Analyse (gef. Cl = 17,51%, ber. Cl = 17,41%) beweisen, nur Cholinperchlorat.

Neurinperchlorat.

Das Neurinperchlorat erhielt ich aus Trimethylamin-aethylenbromidlösung und Silberoxyd durch mehrtägiges Schütteln[21]) bei

19) Jahresberichte d. Chemie 1876, 804.
20) A. 267, 263.
21) A. W. Hofmann, J. 1858, 339; Baeyer, A. 140, 311.

gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit verdünnter Überchlorsäure in dickprismatischen, optisch zweiachsigen, rhombischen Kristallen, die meist knochenförmig abgerundet und zu skelettartigen Gebilden verwachsen sind.

100 Teile Wasser lösen bei 14,5° 4,89 Teile Salz.

Das Neurinperchlorat reduziert eine Permanganat-Bikarbonatlösung infolge seiner Doppelbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort.

0,1669 g Substanz: 0,1300 g AgCl.

Für $(CH_3)_3N(ClO_4).CH{=}CH_2$:

Ber. Cl 19,11% Gef. 19,25%.

Durch Abdampfen mit überschüssiger Überchlorsäure oder verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad wird das Neurinperchlorat nicht verändert. Wie ersichtlich, ist es ein so charakteristisches Salz, dafs es zum Nachweis des Neurins sich wohl eignet. Die an sich geringe Löslichkeit in Wasser wird noch durch einen leichten Überschufs an Überchlorsäure beträchtlich vermindert.

Dibromaethyltrimethyliumperchlorat

ist, ebenso wie das folgende Monobromvinyltrimethyliumperchlorat, noch weniger löslich als Neurinperchlorat. Es wird aus dem bekannten[22]) unter Chloroform mit Brom gesättigten Neurinperbromid durch Kochen mit Alkohol und Fällen mit konzentrierter Überchlorsäure erhalten; aus Wasser umkristallisiert, bildet das Salz grofse, farblose Platten, die doppelbrechend und durch starke Längsstreifung ausgezeichnet sind.

0,2447 g Substanz: 0,3673 g AgCl + AgBr.
0,2605 g Substanz: 9,5 ccm N bei 21° und 762 mm.

Für $(CH_3)_3N(ClO_4).CHBr.CH_2Br$:

Ber.	AgCl + AgBr	150,36%,	N	4,05%
Gef.		150,10%,		4,23%

22) Bode, A. 267, 278.

Infolge der Absättigung der Vinylgruppe des Neurins gegen Brom ist dies Perchlorat kaum halb so löslich als das Neurinperchlorat. 100 Teile Wasser lösen bei 15° nur 2,2 Teile Salz.

Bromvinyltrimethyliumperchlorat.

Durch Kochen mit Silbernitratlösung geht, wie Ernst Schmidt[23]) zeigte, das Neurindibromid in das Bromvinyltrimethyliumsalz über. Ich fand, dafs auch ein grofser Überschufs von Silbernitratlösung bei 120° im Maximum nur 1 Brom entfernt.

Das Perchlorat kristallisiert in langgestreckten, meist zugespitzten oder schräg abgeschnittenen, glänzenden Platten von sehr auffallenden Polarisationsfarben und paralleler Auslöschung.

0,2280 g Substanz: 1,1908 g CO_2, 0,0869 g H_2O.
0,1435 g Substanz: 0,1777 g AgCl + AgBr.
0,2210 g Substanz: durch Behandeln mit KOH bei 90° auf dem Wasserbad 0,1572 g AgBr.

Für $(CH_3)_3N(ClO_4)CBr{=}CH_2$:

	Ber.	Gef.
C	22,68%	22,82%
H	4,15%	4,27%
AgCl + AgBr	124,9 %	123,84%
AgBr	70,94%	71,13%

100 Teile Wasser lösen bei 14° 2,65 Teile Salz.

Permanganat-Bikarbonatlösung wird sofort reduziert.

Diese Reduktionswirkung, die geringe Löslichkeit und der hohe Schmelzpunkt über 221° beweisen neben der Analyse die Gegenwart einer Bromvinyl- statt einer Bromoxaethylgruppe.

Die α-Stellung des Bromatoms erscheint aus dem Grunde wahrscheinlich, weil kochende Silbernitratlösung nicht weiter einwirkt, wie dies auch beim α-Jodmethyltrimethyliumperchlorat von mir beobachtet wurde. Auch nach zehntägigem Digerieren mit Silberoxyd unter Wasser wird das Brom nicht eliminiert.

---

23) A. 337, 65.

Löslichkeit der Ammoniumperchlorate.

Salz	Temperatur	Löslichkeit auf 100 Teile Wasser
Ammoniumperchlorat NH_3ClO_4H	14,5°	18
Monomethylaminperchlorat $CH_3NH_2ClO_4H$	16,3°	119
Monoaethylaminperchlorat $C_2H_5NH_2ClO_4H$	16,3°	215,3
Dimethylaminperchlorat $(CH_3)_2NHClO_4H$	16,3°	215,5
Diaethylaminperchlorat $(C_2H_5)_2NHClO_4H$	16,3°	164,0
Trimethylaminperchlorat $(CH_3)_3NClO_4H$	14°	18,2
Methyltrimethyliumperchlorat $(CH_3)(CH_3)_3NClO_4$	15°	0,53
Aethyltrimethyliumperchlorat $(C_2H_5)(CH_3)_3NClO_4$	15°	10,93
Propyltrimethyliumperchlorat $(C_3H_7)(CH_3)_3NClO_4$	15,7°	16,72
Allyltrimethyliumperchlorat $(C_3H_5)(CH_3)_3NClO_4$	15°	200,5
n-Butyltrimethyliumperchlorat $(C_4H_9)(CH_3)_3NClO_4$	15°	3,67
Amyltrimethyliumperchlorat $(C_5H_{11})(CH_3)_3NClO_4$	15,5°	2,23
Phenyltrimethyliumperchlorat $(C_6H_5)(CH_3)_3NClO_4$	15°	17,8
Glyzeryltrimethyliumperchlorat $(C_3H_7O_2)(CH_3)_3NClO_4$	14°	144
Jodmethyltrimethyliumperchlorat $(CH_2J)(CH_3)_3NClO_4$	15°	3,14
Bromaethyltrimethyliumperchlorat $(C_2H_4Br)(CH_3)_3NClO_4$	15°	3,46
Cholinperchlorat $(C_2H_4OH)(CH_3)_3NClO_4$	15°	299
Nitratocholinperchlorat $(C_2H_4O.NO_2)(CH_3)_3NClO_4$	15°	0,62
Neurinperchlorat $(CH{=}CH_2)(CH_3)_3NClO_4$	14,5°	4,89
Dibromaethyltrimethyliumperchlorat $(CHBr.CH_2Br)(CH_3)_3NClO_4$	15°	2,2
Bromvinyltrimethyliumperchlorat $(CBr{=}CH_2)(CH_3)_3NClO_4$	14°	2,65
Methyltriaethyliumperchlorat $(CH_3)(C_2H_5)_3NClO_4$	15°	23,63
Aethyltriaethyliumperchlorat $(C_2H_5)(C_2H_5)_3NClO_4$	15°	3,75
Propyltriaethyliumperchlorat $(C_3H_7)(C_2H_5)_3NClO_4$	15°	7,9
Aethylendiammoniumperchlorat $HO_4Cl.H_2N.(CH_2)_2.NH_2ClO_4H$	17°	132
Trimethylendiammoniumperchlorat $HO_4Cl.H_2N.(CH_2)_3.NH_2.ClO_4H$	17°	>77
Hexamethylaethylendiammoniumperchlorat $O_4Cl(CH_3)_3N.(CH_2)_2.N(CH_3)_3ClO_4$	16,1°	1,2
Aethylen-dis-trimethyliumperchlorat $O_4Cl(CH_3)_3N.CH{=}HC.N(CH_3)_3ClO_4$	15°	1,28
Hexamethyltrimethylendiammoniumperchlorat $O_4Cl(CH_3)_3N.(CH_2)_3.N(CH_3)_3ClO_4$	15°	1,42
Fuchsinperchlorat	15°	0,28
Malachitgrünperchlorat	15°	0,007
Kristallviolettperchlorat	15°	0,00014
Methylenblauperchlorat	15°	0,0007
Sulfoniumperchlorate		
Trimethylsulfoniumperchlorat $(CH_3)_3SClO_4$	16,5°	13,84
Dimethylaethylsulfoniumperchlorat $(C_2H_5)(CH_3)_2SClO_4$	16°	22,63
Dimethylpropylsulfoniumperchlorat $(C_3H_7)(CH_3)_2SClO_4$	15°	12,04
Dimethylbutylsulfoniumperchlorat $(C_4H_9)(CH_3)_2SClO_4$	15°	13,24
Tetramethylaethylendisulfoniumperchlorat $O_4Cl(CH_3)_2S.(CH_2)_2.S(CH_3)_2ClO_4$	15,1°	12,93

Schlüsse aus den Löslichkeitsbestimmungen der Ammoniumperchlorate.

An der Hand der Ergebnisse der von mir ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Ammoniumperchlorate erkennt man, dafs durch den schrittweisen Ersatz des noch substituierbaren Wasserstoffatoms im Trimethyliumund Triaethyliumperchlorat mittels der verschiedensten Alkylreste eine ausgeprägte Änderung der Löslichkeit der dadurch entstehenden Salze erfolgt.

Die gewonnenen Resultate lassen sich folgendermafsen zusammenfassen (vergl. Tabelle):

1. Die Störung der Symmetrie des Moleküls erhöht die Löslichkeit. Sie steigt vom Ammonperchlorat $NH_3 . HClO_4$ zum Methylammoniumperchlorat $CH_3 . NH_3ClO_4$ und Aethylammoniumperchlorat $C_2H_5 . NH_3ClO_4$;

desgleichen vom Methyltrimethyliumperchlorat $CH_3 . (CH_3)_3NClO_4$ zum Aethyltrimethyliumperchlorat $C_2H_5 . (CH_3)_3N . ClO_4$, und vom Methyltrimethyliumperchlorat zum Jodmethyltrimethyliumperchlorat $CH_2J(CH_3)_3ClO_4$.

In gleicher Weise erhöht sich die Löslichkeit vom Aethyltriaethyliumperchlorat $C_2H_5(C_2H_5)_3NClO_4$ zum Methyltriaethyliumperchlorat $CH_3(C_2H_5)_3NClO_4$.

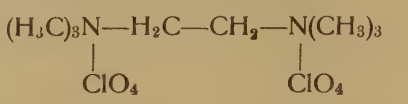
2. Herstellung der Symmetrie durch völlige Methylierung und Aethylierung vermindert die Löslichkeit gewaltig:

Sie nimmt ab vom Trimethylaminperchlorat $(CH_3)_3HNClO_4$ zum Methyltrimethyliumperchlorat $(CH_3)_3CH_3NClO_4$.

3. Völliger Entzug des Wasserstoffs durch Methylierung oder Aethylierung vermindert die Löslichkeit gleichfalls bedeutend:

Dafür bietet der unter 2. erwähnte Fall ein Beispiel; die Löslichkeit nimmt aber auch sichtlich ab

vom Trimethylaminperchlorat $(CH_3)_3HNClO_4$
zum Aethyltrimethyliumperchlorat $(CH_3)_3C_2H_5NClO_4$,
vom Dimethylphenylaminperchlorat $(CH_3)_2C_6H_5HNClO_4$
zum Trimethylphenylaminperchlorat $(CH_3)_3C_6H_5NClO_4$, und
vom Aethylendiaminperchlorat $O_4Cl.NH_3.H_2C\text{-}CH_2.NH_3.ClO_4$
zum Hexamethylaethylendiaminperchlorat



4. Die gesättigte Seitenkette übt vom Aethyl zum Propyl eine Steigerung der Löslichkeit aus, bei zunehmender Länge jedoch, ähnlich wie wir es bei den Fettsäuren beobachten können, tritt vom Propyl zum Butyl, und weiter zum Amyl eine Verminderung der Löslichkeit ein.

5. Hydroxylierung der Seitenkette erhöht die Löslichkeit aufserordentlich:

So wird das mäfsig leicht lösliche Aethyltrimethyliumperchlorat $H_5C_2(CH_3)_3N.ClO_4$ durch Überführung in das Oxaethyltrimethyliumperchlorat, Cholinperchlorat $HOH_4C_2(CH_3)_3NClO_4$, spielend löslich; und die gleiche auffallend grofse Zunahme der Löslichkeit ist zu beobachten beim Übergang vom Propyltrimethyliumperchlorat $H_7C_3(CH_3)_3NClO_4$ zum Glyzeryltrimethyliumperchlorat $HO.H_2C.HOHC.H_2C(CH_3)_3NClO_4$.

6. Wird die Hydroxylgruppe in der Seitenkette durch den Salpetersäurerest ersetzt, so verringert sich die Löslichkeit gewaltig:

Ein Beispiel für diesen Fall ist Cholin und Nitratocholin. Das mit überraschender Leichtigkeit in Wasser sich lösende Cholinperchlorat wird nahezu unlöslich, wenn an Stelle der Oxaethylgruppe $—CH_2.CH_2OH$ der Rest $—CH_2.CH_2.ONO_2$ tritt, und auf diese Weise Nitratocholinperchlorat gebildet wird.

7. Die Aethylen- und die Trimethylengruppe, beiderseitig an Trimethylamin gebunden, erniedrigen die Löslichkeit bedeutend.

Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Umstand zu suchen, dafs der Wasserstoff des Trimethylaminperchlorats ja durch den Eintritt der oben genannten Gruppen eliminiert wird, ähnlich wie dies auch in 3. der Fall ist. Die Tatsache, dafs Hexamethylaethylendiam-

moniumperchlorat, bzw. Hexamethyldismethylendiammoniumperchlorat in ihrer Löslichkeit mit Methyltrimethyliumperchlorat nahezu übereinstimmen, überrascht daher keineswegs.

8. Die fast völlige Gleichheit in der Löslichkeit zwischen Trimethylaminperchlorat $(CH_3)_3NClO_4H$ und Ammoniumperchlorat H_3NClO_4H läfst den entscheidenden Einfluſs des einsäurigen Wasserstoffatoms ohne weiteres erkennen.

9. Die Löslichkeitsbestimmungen ergeben fernerhin, daſs die quartären Ammoniumperchlorate von dem Typus R_4NClO_4 insgesamt bedeutend schwerer löslich sind als die am Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine.

2. Diazoniumperchlorate.

Die quaternäre Diazoniumgruppe $R—N\overset{X}{\underset{|}{=}}N$ bildet, wie K. A. Hofmann und Arnoldi[24]) früher schon gezeigt haben, ausgezeichnet kristallisierende, schwer lösliche Perchlorate. Untersuchungen, die ich mit p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin, p-Amidoacetanilid, m-Phenylendiamin anstellte, hatten das Ergebnis, daſs die eben genannten Verbindungen gleichfalls schwer lösliche Diazoniumperchlorate liefern, während von o-Phenylendiamin, o- und p-Amidophenol keine Kristalle erhalten wurden.

Z. B. fallen aus einer eiskalten Lösung von 0,5 g p-Phenylendiaminchlorhydrat und 7 ccm 20 proz. Überchlorsäure in 25 ccm Wasser auf Zusatz von 0,5 g Natriumnitrit alsbald lange, blaſsgelbe, doppelbrechende Nadeln in fast quantitativer Ausbeute nieder. An Explosionskraft übertrifft dieses Disdiazoniumperchlorat alle uns bekannten Stoffe.

Die Resultate dieser Versuche bestätigen also gleichfalls die Richtigkeit des aus der Löslichkeit der substituierten Ammoniumperchlorate hergeleiteten Satzes, daſs die Affinität der Stickstoffperchlorate zum Wasser auſserordentlich abnimmt, wenn der Säurewasserstoff unter Wasseraustritt das Salzmolekül verläſst.

---

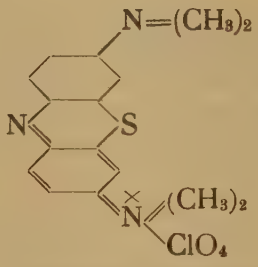
24) B. 39, 3146.

Und noch eine weitere Unterstützung findet diese Behauptung durch die Schwerlöslichkeit der

3. Fuchsonium- und Methylenblauperchlorate.

Auch diese Verbindungen enthalten die quartäre Ammoniumgruppe, wie sich aus der Konstitution zweier Vertreter leicht ersehen läfst:

Malachitgrünperchlorat.



Methylenblauperchlorat.

Zur Darstellung dieser Salze löste ich ca. 2 g des jeweiligen Farbstoffes in der gerade genügenden Menge Wasser und versetzte die filtrierte Lösung in der Kälte mit 5 ccm verdünnter Überchlorsäure (spez. Gew. = 1,125), worauf augenblicklich das Perchlorat niederfällt, oft in solchen Massen, dafs ein dicker Brei entsteht. Das Salz wurde nach 12 Stunden abgesaugt, auf Ton 2 Tage an der Luft und alsdann zur quantitativen Bestimmung im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

In Wasser sind die von mir untersuchten Perchlorate dieser Gruppe so schwer löslich, dafs nur auf kolorimetrischem Wege eine annähernde Bestimmung ihrer Löslichkeit ausgeführt werden konnte.

p-Fuchsinperchlorat,

durch Fällen einer essigsauren Lösung von p-Rosanilin mit verdünnter Überchlorsäure gewonnen, enthält zwar noch in seiner Salzgruppe $=NH_2ClO_4$ Wasserstoff, entspricht aber, nach der Stärke der daraus hervorgehenden Base zu urteilen, den Salzen quartärer Ammoniumbasen und nicht den Ammoniaksalzen, und entsteht gleich jenen aus der Base und Säure unter Wasseraustritt.

100 g Wasser lösen bei 15° ca. 0,28 g Substanz; diese selbst bildet metallisch grün glänzende, undurchsichtige Nadeln, die bei 306° verpuffen.

0,1033 g Substanz: 10,7 ccm N bei 16,5° und 711 mm.
0,1240 g Substanz: 0,0443 g AgCl.

Für $C_{19}H_{18}N_3ClO_4$:

	Ber.	Gef.
N	10,85%	11,21%
Cl	9,14%	8,87%

p-Fuchsintetraperchlorat

entsteht aus dem Monoperchlorat, wenn man dieses mit wasserfreiem Äther aufnimmt und mit 60 proz. Überchlorsäure versetzt, als dunkelorange bis kupferfarbenes Kristallpulver, das sich bis auf 300° erhitzen läßt, ohne Zersetzung zu erleiden; in Wasser zerfällt es in freie Überchlorsäure und das Monoperchlorat.

0,1485 g Substanz: 8,4 ccm N bei 21° und 713 mm.
0,2071 g Substanz: 0,1691 g AgCl.

Für $C_{19}H_{21}N_3Cl_4O_{16}$:

	Ber.	Gef.
N	6,10%	6,14%
Cl	20,58%	20,22%

Malachitgrünperchlorat

ist eine purpurrotschimmernde, blättrige Kristallmasse, die gegen 193° schmilzt.

100 g Wasser lösen bei 15° ca. 0,007 g Salz.

0,1048 g Substanz: 6,8 ccm N bei 15,5° und 714,5 mm.
0,2155 g Substanz: 0,0741 g AgCl.

Für $C_{23}H_{25}N_2ClO_4$:

	Ber.	Gef.
N	6,54%	7,15%
Cl	8,27%	8,53%

Kristallviolettperchlorat.

Dieser Körper erscheint als fein kristallines Pulver mit dunkelroter Oberflächenfarbe; er schmilzt bei 75°.

In 100 g Wasser lösen sich bei 15° ca. 0,00014 g.

0,1023 g Substanz: 7,8 ccm N bei 15° und 708 mm.
0,1335 g Substanz: 0,0413 g AgCl.

Für $C_{25}H_{30}N_3ClO_4$:

	Ber.	Gef.
N	8,91%	8,70%
Cl	7,65%	7,52%

Methylenblauperchlorat

wird als eine fein kristalline, bronzeglänzende Fällung erhalten, von der sich in 100 Teilen Wasser bei 15° ca. 0,0007 Teile lösen; über 245° erhitzt, verpufft die Verbindung.

0,1310 g Substanz: 13,0 ccm N bei 18° und 717 mm.
0,2575 g Substanz: 0,1060 g AgCl.

Für $C_{16}H_{18}N_3SClO_4$:

	Ber.	Gef.
N	10,95%	10,94%
Cl	9,24%	10,17%

Im Gegensatz zu diesen Farbstoffperchloraten, deren Löslichkeit durch freie Überchlorsäure noch weiter herabgedrückt wird, sind die Perchlorate von p-Leukanilin, Leukomalachitgrün, Leukokristallviolett und Leukomethylenblau leicht löslich.

Diese Tatsache stimmt mit dem eingangs aufgestellten Satz, daſs die Schwerlöslichkeit durch den Austritt des Säurewasserstoffs bewirkt werde, vollkommen überein. Denn die Leukofarbbasen sind wie das Ammonperchlorat selbst nur Ammoniaksalze, während die Perchlorate der Farbbasen den schwerlöslichen quartären Ammoniumverbindungen entsprechen.

Wie die quartären Ammonium-, die Fuchsonium- und Diazoniumsalze, so entstehen auch die Jodoniumsalze aus den Basen und Säuren unter Wasseraustritt.

Diphenyljodoniumperchlorat bildet lange, kugelig verfilzte, doppelbrechende Nadeln, von denen sich in 100 Teilen Wasser bei 19,6° 0,624 Teile lösen.

Also auch hier zeigt sich eine auffallend geringe Löslichkeit in Übereinstimmung mit den vorausgehenden Fällen.

II. Sulfoniumperchlorate.

Den durch Anlagerung von Säuren an Stickstoff entstehenden, meist leicht löslichen bzw. hydrolysierenden Salzen entsprechen keine kristallisierbaren Schwefelsalze. Allerdings vermag sich Methylsulfid mit 70 proz. Überchlorsäure zu verbinden, wie die Temperaturerhöhung und die teilweise Mischbarkeit erkennen lassen; aber selbst der Sauerstoffaethyläther und noch mehr der Methyläther sind gegen Überchlorsäure viel stärkere Basen als der Thioäther.

Dieser entfaltet seine basische, dem Ammoniak- bzw. Wassertypus verwandte Natur erst in den Verbindungen der Metallsalze $(CH_3)_3SMeX_n$, die zuerst von Blomstrand[25]) untersucht wurden. Voll entwickelt tritt die Basennatur des Schwefels im Sulfinhydroxyd $\dot{R}_3SOH$ auf.

Da nun die Sulfoniumsalze gleich den quartären Ammoniumsalzen durch Wasseraustritt aus den Basen hervorgehen, liefs sich der Giltigkeitsbereich des für die Ammoniumperchlorate aufgestellten Satzes:

> „Die Affinität von Stickstoffperchloraten zum Wasser, d. h. die Löslichkeit bzw. Hydrolysierbarkeit der Salze nimmt bedeutend ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasseraustritt das Salz verläfst —“

weiter prüfen durch eine Untersuchung der bis jetzt unbekannten Sulfoniumperchlorate.

Es ergab sich, wie nun gezeigt werden soll, eine nach Löslichkeit, elektrolytischer Spaltung und Kristallisation weitgehende Analogie der Sulfoniumperchlorate mit den quartären Ammoniumperchloraten.

---

25) J. pr. [2] 38, 353.

Die Sulfoniumperchlorate eignen sich auch in komplizierteren Fällen wegen ihrer verhältnismäfsig geringen Löslichkeit weit besser zur Isolierung als andere Salze dieser Reihe.

Die Reindarstellung der Sulfoniumperchlorate stöfst nur dann auf Schwierigkeiten, wenn man von einem Alkyljodid ausgeht, weil dann beim Eindampfen des Perchlorats neben diesem gleichfalls schwer lösliches Polyjodid sich abscheidet. Durch heifsen Alkohol läfst sich dieses aber leicht beseitigen.

Trimethylsulfoniumperchlorat

bildet dicke, rhombische Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; die Kristalle schmelzen unter Zersetzung erst über 268°.

100 Teile Wasser lösen bei 16,5° 13,84 Teile Salz. Die Gefrierpunktserniedrigung zeigt in 1,5 proz. neutraler Lösung das Molekulargewicht 96, in 2 proz. wässeriger Lösung 98,5 an, während aus der Formel das Molekulargewicht = 176 folgt. Das Salz ist also gleich einem Alkaliperchlorat weitgehend elektrolytisch gespalten.

0,2472 g Substanz: 0,2014 g AgCl.

Für $(CH_3)_3S—ClO_4$:

Ber. Cl 20,08% Gef. 20,14%.

Dimethylaethylsulfoniumperchlorat

stellt rhombische, meist tannenbaumähnlich verwachsene Prismen dar, die bei 220° schmelzen.

100 g Wasser lösen bei 16° 22,63 g Salz.

Die Aethylgruppe erhöht also die Löslichkeit, wie dies auch beim Übergang vom Methyltrimethyliumperchlorat zum Aethyltrimethyliumperchlorat zu beobachten ist (vergl. Tabelle).

Die Analyse ergab: 18,67% Cl.

Für $(CH_3)_2C_2H_5SClO_4$ ber. 18,60% Cl.

Unter sich und hinsichtlich der Löslichkeit mit dem Trimethylsulfoniumperchlorat nahezu gleich sind

Dimethylpropylsulfoniumperchlorat,

das in langgestreckten Platten von paralleler Auslöschung auftritt, und von dem sich in 100 Teilen Wasser bei 15° 12,04 Teile lösen, und

Dimethylbutylsulfoniumperchlorat,

das prismatische, meist reihenartig bis dendritisch angeordnete Kristalle zeigt, die sich in 100 Teilen Wasser bei 15° zu 13,24 Teilen lösen.

Während Trimethylamin mit Aethylenbromid das Bromaethyltrimethyliumsalz bildet und auch bei erhöhter Temperatur nur schwierig zum Hexamethylaethylendiammoniumbromid führt, liefert das Methylsulfid auch mit einem Überschufs von Aethylenbromid bei 80° C. direkt das Tetramethylaethylendisulfoniumsalz in vortrefflicher Ausbeute.

Tetramethylaethylendisulfoniumperchlorat

gewinnt man aus dem soeben genannten Disulfoniumbromid in rhombischen Prismen, mit aufgesetzten Pyramiden, von starker Doppelbrechung und schiefer Auslöschung; die Kristalle sind meist tannenzweigartig verwachsen.

0,2145 g Substanz: 0,1734 g AgCl.
0,1998 g Substanz: 0,1473 g CO_2, 0,0934 g H_2O.

Für $O_4Cl(CH_3)_2S—H_2C—CH_2—S(CH_3)_2ClO_4$:

	Ber.	Gef.
C	20,50%	20,11%
H	4,57%	5,18%
Cl	20,17%	19,99%

100 Teile Wasser lösen bei 15,1° 12,93 Teile Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 257°.

Anhang.

Beiträge zur Anwendung der Überchlorsäure als Reagens in der organischen Chemie.

K. A. Hofmann[26]) und seine Mitarbeiter haben an einer grofsen Anzahl von Carbinol-, Oxonium- und Ammoniumperchloraten gezeigt, dafs die 70 proz., konzentrierte Überchlorsäure ein vortreffliches Mittel ist für das Studium der basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs, da sie, wie keine andere Säure, noch die geringsten Affinitätsbeträge von Haupt- und Nebenvalenzen zur Bildung schön kristallisierender Verbindungen zu verwerten vermag und in dieser Hinsicht sogar noch die Pikrinsäure übertrifft.

Es genügt in der Regel, die Lösungen in Äther, Benzol, Tetrachloräthan oder Tetrachlorkohlenstoff mit der konzentrierten Überchlorsäure zu behandeln, um völlig reine Perchlorate zu erhalten. Besonders schöne Kristalle gewinnt man aus mit Überchlorsäure gemischten Eisessiglösungen, wenn man diese im Vacuum über Kalk abdunsten läfst.

Die im folgenden behandelten Perchlorate wurden derart dargestellt, dafs ich je 2 g Azobenzol, α-Methylindol, Acridin und Phenazin einmal in der gerade genügenden Menge Eisessig, das anderemal in Tetrachlorkohlenstoff löste, die eiskalte Lösung mit je 3 ccm konzentrierter Überchlorsäure versetzte und den alsbald ausfallenden Niederschlag über Kali und gebranntem Kalk im Vacuum durch

---

26) B. 42, 4856; 43, 178, 183, 1080.

Abdunsten von der überstehenden Flüssigkeit trennte. Die nur noch Spuren von Feuchtigkeit führenden Perchlorate wurden hierauf zum völligen Trocknen ins Vacuum über Phosphorpentoxyd gebracht und alsdann analysiert, wobei sich Identität der auf die zwei Arten dargestellten Körper ergab.

Azobenzolperchlorat

bildet weingelbe, bläulich reflektierende, doppelbrechende Tafeln von sechsseitigem Umriſs.

0,1768 g Substanz: 0,3233 g CO_2, 0,0679 g H_2O.
0,1126 g Substanz: 0,0587 g AgCl.

Für $C_{12}H_{10}N_2ClO_4H$:

	Ber.	Gef.
C	50,96%	49,89%
H	3,92%	4,27%
Cl	12,57%	12,90%

Durch 50 ccm Wasser werden 0,3425 g der Substanz sofort vollkommen hydrolysiert; der Titration entspricht 12,6% Cl, der Rückstand ist reines Azobenzol vom Schmelzpunkt 67°.

Bei 208° findet Verpuffung statt.

α-Methylindolperchlorat

scheidet sich beim Einengen der Lösungen über Kalk als flache, farblose, glasglänzende Prismen ab, die parallel der langen Kante auslöschen.

0,2830 g Substanz: 0,4820 g CO_2, 0,1124 g H_2O.
0,1293 g Substanz: 0,0825 g AgCl.
0,4556 g Substanz geben an 100 ccm Wasser so viel Überchlorsäure ab, als 19,72 ccm $^1/_{10}$ n KOH entspricht.

Für $C_9H_9NClO_4H$:

	Ber.	Gef.
C	46,75%	46,49%
H	4,32%	4,41%
Cl	15,35%	15,76%
Cl hydrolysiert	15,35%	15,02%

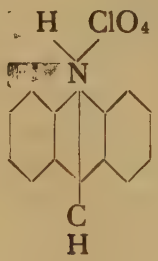
Beim Erhitzen über 170° erfolgt Zersetzung.

Die Hydrolyse ist, wie ersichtlich, vollkommen; der Rückstand ist unverändertes Methylindol vom Schmelzpunkt 61°.

Acridinperchlorat.

Das Acridin wurde dargestellt nach der Methode von O. Fischer und G. Körner[27]): 1 Teil Chloroform wird mit 1 Teil Diphenylamin, 1 Teil Aluminiumchlorid und ½ Teil Zinkoxyd 7—8 Stunden im Einschmelzrohr auf 200 bis 210° erhitzt. Danach wird der Röhreninhalt mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, die filtrierte Lösung in Wasser gegossen, vom überschüssigen Diphenylamin abfiltriert und das Acridin mit Alkali gefällt. Aus heifsem Wasser kristallisiert es in schwach gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 110°.

Das Perchlorat



fällt aus der Eisessiglösung nach Zusatz von konzentrierter Überchlorsäure in dicken, vierseitigen Prismen, die von hellgrüngelb nach reingelb pleochroitisch sind; aus Tetrachlorkohlenstoff in grüngelben, sechsseitigen Platten von derselben Zusammensetzung.

0,2242 g Substanz: 0,4582 g CO_2, 0,0779 g H_2O.
0,2779 g Substanz: 0,1443 g AgCl.

Für $C_{13}H_9NClO_4H$:

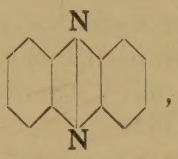
	Ber.	Gef.
C	55,81%	55,74%
H	3,61%	3,85%
Cl	12,67%	12,85%

27) B. 17, 102.

Behandelt man 0,5 g Substanz zweimal mit je 50 ccm Wasser, so tritt nur $^1/_3$ der vorhandenen Überchlorsäure aus; die Hydrolyse des Acridinperchlorats ist also verhältnismäfsig gering.

Phenazinperchlorat.

Phenazin



nach den Angaben von Claus[28]) erhalten, stellt als Perchlorat ein tiefrotes Kristallpulver von bläulichem Glanze dar, das sich unter dem Mikroskop als dünne, langgestreckte Platten erweist, die von gelb nach violettbraun pleochroitisch sind.

0,1473 g Substanz: 0,1118 g AgCl.

Für $C_{12}H_8N_2 . 2ClO_4H$:

Ber. Cl 18,63% Gef. 18,78%

Im auffallenden Gegensatz zu den einfach sauren Salzen des Phenazins ist also dieses Diperchlorat intensiv gefärbt. An der Luft tritt sehr schnell Gelbfärbung ein, da sich der Körper unter dem Einfluſs der Luftfeuchtigkeit ziemlich rasch zersetzt.

Durch zweimal je 50 ccm Wasser wurden 0,2819 g der Substanz vollkommen hydrolysiert; der Rückstand war reines Phenazin vom Schmelzpunkt 172°.

Vorteilhaft unterscheiden sich die Perchlorate, wie die Hydrolysenrückstände bei Azobenzol, Methylindol und Phenazin zeigen, von den in der organischen Chemie wohl eingeführten Pikraten insofern, als die Abspaltung der Säure und damit die Isolierung der so über die Perchlorate gereinigten Substanzen keine Schwierigkeit bietet: Bei schwach basischen Stoffen braucht man nur mit Wasser zu waschen, bei stärker basischen schüttelt man unter einem geeigneten Lösungsmittel mit Kalk, Kaliumkarbonat oder dem betreffenden Kaliumsalz, dessen Säure man an die Stelle der Überchlorsäure bringen will.

---

28) B. 8, 39.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Karl Albert Höbold, wurde geboren am 12. Dezember 1886 zu Berlin als der Sohn des Modellschreiners Karl E. Höbold und seiner Ehefrau Katharina, geb. Kammerer. Nach der Übersiedelung meiner Eltern nach Ludwigshafen a. Rhein im Jahre 1890 besuchte ich daselbst die Volksschule vom Mai 1893 bis Juli 1897, und alsdann bis Juli 1903 die Kgl. Realschule. Im September 1903 trat ich in die Grofsh. Oberrealschule zu Mannheim ein und erhielt hier mein Reifezeugnis im Juli 1906.

Im Wintersemester 1906/07 bezog ich die Universität Heidelberg und widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften; doch schon im Wintersemester 1907/08 wandte ich mich der Chemie als Hauptfach zu und belegte mein erstes chemisches Praktikum an dem Universitätslaboratorium bei Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Curtius. Nach vier Semestern, im Herbst 1908, verliefs ich Heidelberg, setzte mein Studium an der Universität München fort, und zwar arbeitete ich im chemischen Laboratorium des Staates. Hierselbst machte ich auch bei Seiner Exzellenz Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. A. v. Baeyer am 22. Mai 1909 mein Verbandsexamen und ein Jahr später mein Doktorandum. Vom Sommersemester 1909 bis Ende Sommersemester 1910 war ich bei Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann Assistent für das Medizinerpraktikum.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hofmann begann ich im Wintersemester 1909/10 meine Doktorarbeit, die ich nach seiner im Jahre darauf erfolgten Berufung an die Kgl. Technische Hochschule Berlin, wohin ich ihn begleitete, im anorganisch-chemischen Laboratorium daselbst fortsetzte und im Sommersemester 1911 beendete.

Mein Examen rigorosum fand statt am 17. Juli 1911. Mich prüften in Chemie als Hauptfach Seine Exzellenz Herr Geh.-Rat Professor Dr. A. v. Baeyer;

in Physik bzw. Mineralogie als Nebenfächern Seine Exzellenz Herr Geh.-Rat Prof. Dr. W. v. Röntgen und Herr Geh.-Rat Prof. Dr. P. v. Groth.